

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-181734

⑬ Int. Cl.⁵H 01 L 21/316
21/304

識別記号

P 8518-4M
341 D 8831-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)6月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 CVD SiO₂のクリーニング方法

⑯ 特 願 平2-310907

⑰ 出 願 平2(1990)11月16日

⑱ 発 明 者 毛 利 勇 山口県宇部市草江1丁目2-13
 ⑲ 発 明 者 藤 井 正 山口県宇部市野中2丁目5-2-303
 ⑳ 発 明 者 小 林 義 幸 山口県宇部市東小羽山町4丁目5-2
 ㉑ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
 ㉒ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明細書

1. 発明の名称

CVD SiO₂のクリーニング方法

2. 特許請求の範囲

1) シランガスを含有する原料によりCVD法を実施する際、薄膜形成装置内に堆積したSiO₂をClF₃、ClF₅、ClF₇のうち少なくとも一種類を含有するフッ化塩素により、400～800℃の温度範囲でクリーニングすることを特徴とするCVD SiO₂のクリーニング方法

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、半導体関係の薄膜形成装置においてシランガスを含有するガスを使用してCVD法によりSiO₂薄膜を作成する際、目的物以外に堆積したSiO₂をクリーニングする方法に関する。

[従来技術とその問題点]

一般に、シランガス等を使用したCVD法によるSiO₂薄膜は、各種の半導体分野で絶縁膜やバッジーション膜として広範に利用されている。

ところがこの反応を行う場合、目的とする場所以外にもCVDによるSiO₂膜が付着または堆積し、これらの量が増大すると目的とする半導体の表面に飛散等により付着して不良品発生の原因となる。

そこで、昔はこれらの装置に堆積したSiO₂は、フッ酸と硝酸の混酸や水酸化ナトリウム水溶液等の酸やアルカリ水溶液を用いた湿式のクリーニング、NF₃を用いた乾式のプラズマクリーニング、またはサンドブラスト法等の物理的クリーニング法が行われている。

このような薄膜形成装置の材質としては、溶融石英ガラス、合成溶融石英ガラス等の石英ガラス、ステンレス、アルミニウム合金、ニッケル等が装置材料として使用されている。特に、CVDの温度が高い装置においては材質的に安定な石英ガラスが最もよく使用されている。

上記の装置をクリーニングする際、従来の湿式のクリーニング法では、使用したフッ酸により薄膜形成装置、特に石英ガラスの場合には容器自体に腐食が発生し、また装置をクリーニングした後

の後処理工程が必要となる等、種々の問題点を有する。NF₃を使用したプラズマクリーニングの場合はプラズマ雰囲気を作ることが必要となり、このようなプラズマ雰囲気作ることのできる装置にしか適用できないという問題点がある。

さらに、物理的な方法では装置自体が傷つきやすいという問題点があり、上記したいずれの方法も簡単にかつ装置を傷付けずにクリーニングするという点で問題点を有する。

[問題点を解決するための手段]

本発明者はかかる問題点に鑑み、試験検討した結果、ClF、ClF₃、ClF₅等を使用して400～800℃で乾式クリーニングを行うことにより、簡単にかつ効率よく薄膜形成装置上に堆積したSiO₂を除去できることを見い出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、シランガスを含有する原料によりCVD法を実施する際、薄膜形成装置内に堆積したSiO₂をClF、ClF₃、ClF₅のうち少なくとも一種類を含有するフッ化塩素により、400～800℃

各反応によって異なるが、一部炭素を含有したりSi-H、Si-O-H等の結合が残留しており、密度も石英ガラスに比較して低いためフッ化塩素の攻撃を受け易いのではないかと考えられ、このため石英ガラスに比較してより低温で分解させることができる。

上記方法により成膜されたSiO₂は、ClF、ClF₃、ClF₅のうち少なくとも一種類を含有するフッ化塩素を400～800℃の温度で導入することにより、クリーニングすることができる。

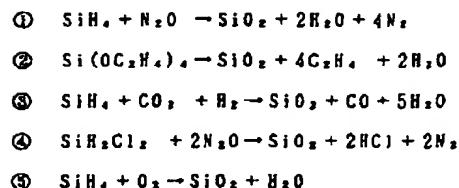
使用するフッ化塩素は、ClF、ClF₃、ClF₅のうち最も普通に用いられているClF₅を使用するのが好ましい。また、その濃度は0.5 vol%以上であればどのような濃度で行うことも可能であるが、経済性、反応速度等を考えると3～10vol%が好ましい。

上記の濃度でフッ化塩素ガスを使用する場合、希釈するガスが必要となる場合があるが、希釈するガスとしてはアルゴン、窒素、ヘリウム等が使用できる。

また、クリーニングの温度は400～800℃の範

の温度範囲でクリーニングすることを特徴とするCVD SiO₂のクリーニング方法を提供するものである。

まず、本発明でクリーニングの対象となるSiO₂は、下記するシランガスを原料の一つとしてCVDを行うことにより堆積したもので、CVDの方法として1例を示すと、下記した反応式等により進行するものである。



上記SiO₂膜を形成させる時の温度は、例えば①の反応のように400～500℃程度の低温で行う場合と、①～⑤の反応のように600～800℃の高温で行う場合がある。

しかし、いずれの場合も上記反応式により生成したシリカはアモルファスであり、また膜自体がSi-O-Si-O-のネットワークを完全に作っていない。

ここで行うことができるが、500～700℃が好ましい。クリーニング温度が400℃より低い場合、クリーニング速度が低すぎるためクリーニング時間が長時間の及び好ましくなく、一方クリーニング温度が800℃より高い場合基材そのものも傷つけるため好ましくない。

クリーニングする対象の装置は主として石英ガラスやSiCを被覆した炭素等の材質より構成されているが、これらの材質を殆ど傷つけることなく堆積したSiO₂を除去する必要がある。特に、石英ガラスは材質としてはSiO₂よりなるものであるが、CVDにより堆積したSiO₂と異なり、石英の融点以上で一旦溶融した後ガラス化させるもので、化学的に安定であり-OH基の含有量はppmのオーダーであるため800℃程度の温度まではフッ化塩素によるエッチング速度は非常に低い。

従って、本発明の400～800℃の温度範囲内でCVD法による堆積SiO₂のみを選択的にクリーニングすることができる。

クリーニング方法としては、系の中にフッ化塩

素を一定圧力になるまで導入した後導入を止め、その状態で特定の温度にすることによりクリーニングを行う静置式のクリーニング法でも、系の中にフッ化塩素ガスを一定流量で流通させながらクリーニングを行う流通式のクリーニング法のどちらを用いてもよく、その圧力の大気圧付近より低い気圧であればよい。

【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

実施例1

テトラエトキシシラン(以下、TEOSと略記する。)を750℃で熱分解することにより、溶融石英ガラス板($3 \times 10 \times 10\text{mm}$)上に SiO_2 膜を10,000Åの厚さで成膜したサンプルを用い、 ClF_3 濃度が5vol%に窒素ガスで希釈したガスを用い、容器内圧力0.6Torrで石英ガラス容器にガスを流通させ、石英ガラス板の温度を変化させてクリーニング処理を行った。

200℃:0(A/min), 300℃:21, 400℃:340

上記クリーニング処理によても石英ガラス板は殆どエッチングを受けておらず失透もおきていないかった。

実施例3

SiH_4 に O_2 を混合した系において、400℃で実施例1と同じ基板に SiO_2 膜を成膜した他は、実施例1と同様の方法で基板の温度を変化させてクリーニングを行った。その結果を下記する。

200℃:0(A/min), 300℃:10, 400℃:250,
600℃:15,600

上記クリーニング処理によても石英ガラス板は殆どエッチングを受けておらず失透もおきていないかった。

実施例4

実施例1で使用したものと同様の石英ガラス板および合成透明石英ガラス($60\text{mm} \phi \times 100\text{mm}$, 厚さ5mm)で SiO_2 を堆積していないものを用い、780℃で実施例1と同じ流量により ClF_3 を流通させ、上記材料がエッチングされるかどうかを測定した

この時のガスの流量は、100cc/minであった。この時のエッティング速度(A/min)と温度の関係は、以下の通りである。

200℃:0(A/min), 300℃:15, 400℃:220,
600℃:11,000, 650℃:21,000

上記クリーニング処理によても石英ガラス板は殆どエッチングを受けておらず失透もおきていないかった。

以上の結果からもわかるように、石英ガラス板上にCVD法により成膜された SiO_2 は、石英ガラス板を傷つけずに迅速にクリーニング処理を行うことができ、同様な方法で本実施例に使用したような石英ガラス製の半導体用CVD装置を傷つけずにCVD法により堆積した SiO_2 のみを選択的にクリーニングすることができる。

実施例2

TEOSに O_2 を混合した系において、400℃で実施例1と同じ基板に SiO_2 膜を成膜した他は、実施例1と同様の方法で基板の温度を変化させてクリーニングを行った。その結果を下記する。

が、該材料は殆どエッチングを受けておらず失透もおきていないかった。

実施例5

半導体製造装置に広範に使用されているアルミニウム5052の板($2 \times 20 \times 20\text{mm}$)で SiO_2 が堆積していないものを使用し、400℃で実施例1と同様の条件で ClF_3 を流通させ、検査型電子顕微鏡により表面を観察したが、クラック等の腐食は観察できなかった。

比較例1

実施例1で作成したものと同様の SiO_2 が成膜された石英ガラス板を用い、 NF_3 ガスを基板の温度が400℃になるように設定し、 NF_3 濃度100vol%でその流量が100cc/min、容器の圧力が700Torrの条件で2時間クリーニング処理したが、 SiO_2 膜は全くエッチングされておらず、クリーニング処理は困難であることがわかった。

比較例2

実施例1と同様にして石英ガラス基板上に SiO_2 の成膜を行った後、このサンプルを電気炉に入れ

て1200℃で24時間加熱し、さらにその後実施例1と同様の方法、条件で温度を変化させ、クリーニングを行った。結果は以下のようになる。

400℃以下：エッティングできず

600℃：1,500(Å/min), 800℃：8,600

上記したように、アニーリング処理を行うことにより、CVDのSiO₂はエッティングを受けにくくなり、クリーニングに長時間を要することがわかる。

この結果からわかるように、同じSiO₂であっても、熱処理等によりその物性は異なり、石英ガラスに近づくに従い化学的耐食性が増大することがわかる。

[発明の効果]

本発明の方法によれば、従来では乾式クリーニングが難しいと考えられていたCVD法により導体形成装置内に堆積したSiO₂を、400～800℃での温度範囲でClF₃, ClF₅, ClF₆のうち少なくとも1種類を含有するフッ化塩素ガスを使用することにより、石英ガラス等の容器をエッティングすることなく、選択的にクリーニングすることが出来るという極めて優れた効果を有する。

特許出願人 セントラル硝子株式会社
代理人弁理士坂本栄一

